

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
19 février 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/014981 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08G 61/10

(74) Mandataire : GUERRE, Fablen; c/o Brevatone, 3, rue du  
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002455

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 4 août 2003 (04.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/10008 6 août 2002 (06.08.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BAL-  
LAND-LONGEAU, Alexia [FR/FR]; 152, rue de Boisdé-  
nier, F-37000 Tours (FR). PEREIRA, Franck [FR/FR];  
3 rue Jean-Sébastien Bach, F-38200 Luzinay (FR).  
MERCIER, Régis [FR/FR]; 17, avenue Joannes-Gaza-  
gne, F-69540 Igny (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: POLYPHENYLENE-TYPE POLYMERS, PREPARATION METHOD THEREOF, MEMBRANES AND FUEL CELL  
DEVICE COMPRISING SAID MEMBRANES

(54) Titre : POLYMERES DE TYPE POLYPHENYLENES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION, MEMBRANES ET DISPO-  
SITIF DE PILE A COMBUSTIBLE COMPRENANT CES MEMBRANES

(57) Abstract: The invention relates to polymers comprising phenylene units at least one of which bears laterally a phenylene group  
which is substituted by a group or a perfluorinated chain which itself bears a -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> or -CO<sub>2</sub>H group. The invention also  
relates to the use of said polymer in forming fuel cell membranes.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet des polymères comprenant des motifs phénylène dont l'un au moins est porteur  
latéralement d'un groupe phénylène substitué par un groupe, ou une chaîne perfluorée, porteur elle-même d'un groupe -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>  
ou -CO<sub>2</sub>H. Utilisation de ce polymère pour constituer des membranes de pile à combustible.



WO 2004/014981 A2

**POLYMERES DE TYPE POLYPHENYLENES, LEUR PROCEDE DE  
PREPARATION, MEMBRANES ET DISPOSITIF DE PILE A  
COMBUSTIBLE COMPRENANT CES MEMBRANES**

5

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a trait à des polymères comprenant des motifs répétitifs phénylènes porteurs de groupements ioniques perfluorés et leur  
10 procédé de préparation.

Ces polymères, possédant d'excellentes propriétés physicochimiques, telles que la conductivité protonique et la stabilité chimique, trouvent en particulier leur application dans la préparation de  
15 membranes échangeuses d'ions, destinées aux piles à combustible fonctionnant à haute température, jusqu'à des températures voisines de 140 à 160°C.

Par conséquent, le domaine de l'invention est également celui des membranes préparées avec  
20 lesdits polymères et des dispositifs de pile à combustible à électrolyte solide comprenant au moins une de ses membranes.

Le domaine de l'invention peut être défini comme celui des piles à combustible, et plus  
25 particulièrement des piles à combustible ayant une membrane comme électrolyte tels que les piles PEMFC (« Proton Exchange Membrane Fuel Cell » pour Pile à combustible à membrane échangeuse de protons) et DMFC (« Direct Methanol Fuel Cell » pour Pile à combustible  
30 directe au méthanol).

## ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Une pile à combustible comporte, généralement, un empilement de cellules élémentaires, au sein desquelles a lieu une réaction électrochimique entre deux réactifs qui sont introduits de manière continue. Le combustible, tel que l'hydrogène, pour les piles fonctionnant avec des mélanges hydrogène/oxygène, ou le méthanol pour des piles fonctionnant avec des mélanges méthanol/oxygène, est amené au contact de l'anode, alors que le comburant, généralement l'oxygène, est amené au contact de la cathode. L'anode et la cathode sont séparées par un électrolyte, de type membrane échangeuse d'ions. La réaction électrochimique, dont l'énergie est convertie en énergie électrique, se scinde en deux demi-réactions :

- une oxydation du combustible, se déroulant à l'interface anode/électrolyte produisant, dans le cas des piles à hydrogène des protons  $H^+$ , qui vont traverser l'électrolyte en direction de la cathode, et des électrons, qui rejoignent le circuit extérieur, afin de concourir à la production d'énergie électrique ;

- une réduction du comburant, se déroulant à l'interface électrolyte/cathode, avec production d'eau, dans le cas des piles à hydrogène.

La réaction électrochimique a lieu, à proprement parler, au niveau d'un assemblage électrode-membrane-électrode.

L'assemblage électrode-membrane-électrode est un assemblage très mince d'une épaisseur de l'ordre du millimètre et chaque électrode est alimentée par

l'arrière, par les gaz, par exemple à l'aide d'une plaque cannelée.

Les densités de puissance obtenues par un tel assemblage et qui sont généralement de l'ordre de 0,5 à 2 W/cm<sup>2</sup>, dans le cas où l'on met en oeuvre de l'hydrogène et de l'oxygène, nécessitent l'association de plusieurs de ces assemblages électrode-membrane-électrode pour obtenir, par exemple les 50 kW nécessaires à un véhicule électrique standard.

Autrement dit, il est nécessaire d'assembler un nombre important de ces assemblages, dont les surfaces élémentaires peuvent être de l'ordre de 20 x 20 cm<sup>2</sup>, pour obtenir la puissance voulue, notamment dans le cas où la pile à combustible est mise en œuvre dans un véhicule électrique.

Dans ce but, chaque ensemble formé de deux électrodes et d'une membrane, définissant une cellule élémentaire de la pile à combustible, est ainsi disposé entre deux plaques étanches qui, d'une part, assurent la distribution de l'hydrogène, côté anode et, d'autre part, de l'oxygène côté cathode. Ces plaques sont appelées des plaques bipolaires.

La membrane conductrice ionique est généralement une membrane organique contenant des groupes ioniques qui, en présence d'eau, permettent la conduction des protons produits à l'anode par oxydation de l'hydrogène.

L'épaisseur de cette membrane est comprise en général entre 50 et 150 µm et résulte d'un compromis entre la tenue mécanique et la chute ohmique. Cette membrane permet également la séparation des gaz. La

résistance chimique et électrochimique de ces membranes permet, en général, un fonctionnement en pile sur des durées supérieures à 1 000 heures.

Le polymère constituant la membrane doit  
5 donc remplir un certain nombre de conditions relatives à ses propriétés mécaniques, physico-chimiques et électriques qui sont, entre autres, celles définies ci-après.

Le polymère doit tout d'abord pouvoir  
10 donner des films minces, de 50 à 100 micromètres, denses, sans défauts. Les propriétés mécaniques, module élastique, contrainte à la rupture, ductilité, doivent le rendre compatible avec les opérations d'assemblage comprenant, par exemple, un serrage entre des cadres  
15 métalliques.

Les propriétés doivent être préservées en passant de l'état sec à l'état humide.

Le polymère doit avoir une bonne stabilité thermique à l'hydrolyse et présenter une bonne  
20 résistance à la réduction et à l'oxydation jusqu'à des températures voisines de 200°C. Cette stabilité thermomécanique s'apprécie en terme de variation de résistance ionique, et en terme de variation des propriétés mécaniques.

Le polymère doit enfin posséder une forte  
25 conductivité ionique, cette conductivité est apportée par des groupements acides forts, tels que des groupements acides phosphoriques, mais surtout sulfoniques reliés à la chaîne du polymère. De ce fait,  
30 ces polymères seront généralement définis par leur

masse équivalente, c'est-à-dire par le poids de polymère en gramme par équivalent acide.

A titre d'exemple, les meilleurs systèmes développés actuellement sont capables de fournir une  
5 puissance spécifique de  $1 \text{ W.cm}^{-2}$ , soit une densité de courant de  $2 \text{ A.cm}^{-2}$  pour 0,5 Volts.

Depuis plusieurs décennies, il a été proposé différents types de polymères conducteurs protoniques utilisables pour constituer des membranes  
10 de pile à combustible.

On a tout d'abord mis en oeuvre des résines de type phénolique sulfonées préparées par sulfonation de produits polycondensés, tels que les polymères phénol-formaldéhyde.

15 Les membranes préparées avec ces produits sont peu coûteuses, mais n'ont pas une stabilité à l'hydrogène suffisante à  $50-60^{\circ}\text{C}$  pour des applications de longue durée.

On s'est ensuite tourné vers les dérivés du polystyrène sulfoné qui présentent une stabilité  
20 supérieure à celle des résines phénoliques sulfonées, mais ne peuvent être utilisés à plus de  $50-60^{\circ}\text{C}$ .

Actuellement, les performances les plus intéressantes sont obtenues à partir de polymères constituées d'une chaîne principale linéaire perfluorée  
25 et d'une chaîne latérale portant un groupement acide sulfonique.

Parmi ces polymères les plus connus, et qui sont disponibles dans le commerce, on peut citer les  
30 polymères déposés sous les marques NAFION® de la société Dupont de Nemours, ACIPLEX® de la société Asahi

Chemical, ou FLEMION® et DOW® de la société Dow Chemical.

Ces polymères présentent d'excellentes propriétés électrochimiques du fait de leur  
5 conductivité protonique élevée et une bonne stabilité chimique. Leurs propriétés sont stables jusqu'à 90-100°C environ pendant plusieurs milliers d'heures. Dans de telles conditions d'utilisation, les phénomènes de vieillissement sont peu marqués. En revanche, dans  
10 l'hypothèse d'une fabrication à très grande échelle, ces polymères ne sont pas adaptés, notamment pour l'industrie automobile, du fait de leur coût très élevé, de l'ordre de 800 euros/m<sup>2</sup>.

Par ailleurs, la sensibilité aux alcools, appelée phénomène de cross-over et à des températures  
15 supérieures à 100 °C de ce type de polymères les exclut du champ d'application des piles directes au méthanol et fonctionnant à haute température, à savoir entre 100 et 150°C.

Afin d'abaisser les coûts, d'améliorer la stabilité chimique, d'augmenter les températures de fonctionnement et d'améliorer la durabilité des systèmes aux conditions de fonctionnement, de nombreuses études ont vu le jour depuis une dizaine  
20 d'années sur le développement d'électrolytes polymères solides possédant un squelette hydrogénocarboné. En effet, ces polymères à structure hydrogénocarbonée possèdent de nombreux atouts (bonne stabilité chimique, propriétés mécaniques intéressantes et propriétés  
25 thermiques élevées facilement modulables). Dans la plupart des cas, il s'agit de polymères commerciaux,

tels que des polyéthercétone, des polyéthersulfones, des polybenzimidazoles, des polymères aromatiques tels que le polystyrène. Afin de leur conférer les propriétés attendues en terme notamment de conductivité protonique, ces polymères sont le plus souvent modifiés par « post-sulfonation » en utilisant des acides forts (acide sulfurique, acide sulfurique fumant, acide chlorosulfonique) ou par greffage par irradiation. Ce type de procédé de synthèse est simple et peu onéreux.

La demande internationale de brevet WO 94/24717 [1] illustre parfaitement cette démarche. Ces documents concernent d'une part, la synthèse de polyparaphénylènes substituées par réaction de couplage de type Colon et d'autre part, la postsulfonation de ces polymères pour la mise en œuvre sous forme de membranes. Les polymères obtenus par les méthodes exposées dans ces documents sont stables jusqu'à 100 °C et possèdent des conductivités protoniques intéressantes. En revanche, aucune maîtrise de l'étape de postsulfonation n'est possible. En effet, d'une façon générale, cette méthode ne permet pas de contrôler le taux de fonctions sulfoniques introduites et leur répartition sur le squelette carboné initial. De ce fait, il est difficile de maîtriser à la fois la conductivité protonique, la stabilité chimique et thermique puis la sensibilité aux phénomènes de vieillissement en pile à combustible. De plus, on peut noter, dans certains cas, une dégradation non négligeable du squelette du polymère de base lié aux conditions de postsulfonation drastiques, telles que



l'utilisation d'acides très forts et les températures élevées.

D'autres polymères à squelette hydrogénocarboné ont été décrits dans les documents  
5 US-A-5,668,245 [2] et EP-A-0 723 248 [3]. Ces polymères sont constitués d'un squelette comprenant des motifs répétitifs arylènes, tels que des motifs paraphénylènes- substitués par des groupes hétérocycliques sulfonées.

10 La préparation de ce type de polymères consiste à copolymériser un ou plusieurs monomères aromatiques non sulfonés avec un monomère porteur d'un groupement hétérocyclique sulfoné. La structure aromatique du squelette de ces polymères contribue à  
15 une bonne stabilité chimique desdits polymères. Les groupes hétérocycliques portés latéralement à certains endroits du squelette du polymère confèrent à ces polymères une solubilité élevée dans des solvants organiques tels que la N-méthylpyrrolidone, la N,N-  
20 diméthylformamide et peuvent donc être mis sous la forme de membranes. Ces groupes hétérocycliques sont de plus protonables par des acides classiques, ce qui confère une conductivité protonique intéressante. Toutefois, la liaison entre l'hétérocycle et l'acide  
25 est réversible et les propriétés de ce type de polymères ne sont pas stables sur une longue durée et dans les conditions de fonctionnement d'une pile à combustible.

La demande de brevet allemande DE-A1-195 35  
30 086 [4] décrit des copolymères constitués de copolyphénylènes substitués par des groupes divers

porteurs de fonctions sulfoniques. Deux méthodes de préparation sont proposées pour accéder à ce type de copolymères dans ce document.

Une première méthode consiste à effectuer  
5 une étape de postsulfonation de polymères constitués d'un squelette de type polyphénylène.

Une seconde méthode consiste à copolymériser des monomères classiques aromatiques avec des monomères porteurs de groupements sulfoniques.  
10 Cette méthode nécessite notamment l'utilisation d'une réaction de couplage de type Suzuki, en milieu aqueux et en présence de catalyseurs palladiés. Cette approche est relativement intéressante, car elle permet de contrôler facilement le taux de fonctions introduites  
15 dans les copolymères finaux et ainsi de maîtriser plus aisément les propriétés visées (morphologie, conductivité protonique et stabilité chimique et thermique). En revanche, la mise en œuvre de cette technique est relativement coûteuse.

20 Il subsiste donc un besoin pour un polymère conducteur protonique, qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur, qui présente une excellente stabilité chimique et thermique, qui présente des groupements ioniques dont le taux, la  
25 localisation et la répartition sont parfaitement contrôlés et qui satisfassent aux conditions suivantes :

- conductivité ionique (protonique)  
comprise entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> ;

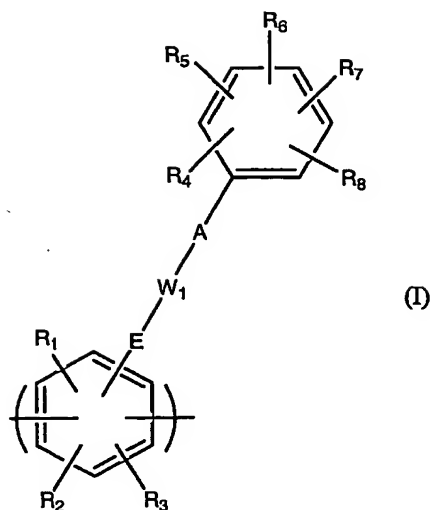
- résistance élevée aux phénomènes d'hydrolyse acide en milieu oxydant jusqu'à des températures voisines de 150°C ;
- résistance aux conditions de  
5 fonctionnement au sein du dispositif de pile à combustible ;
- faible perméation au méthanol, dans le cas d'une pile directe au méthanol ;
- stabilité thermomécanique jusqu'à des  
10 températures voisines de 200°C ;
- faible perméation aux gaz et notamment à l'hydrogène et à l'oxygène, pour les piles à hydrogène/air ;
- solubilité dans les solvants organiques  
15 usuels ;
- aptitude à être mis en œuvre sous forme de film mince.

#### EXPOSE DE L'INVENTION

20

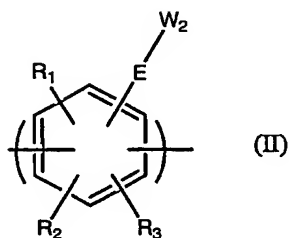
L'ensemble de ces besoins est atteint, conformément à l'invention, par un polymère, dont le squelette est constitué d'au moins un motif phénylène répétitif de formule (I) suivante :

11



(I)

et d'au moins un motif phénylène répétitif de formule (II) suivante :



(II)

5 dans lesquelles :

- les groupes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe perfluoroalkyle ou un groupe perfluoroaryle;
- 10 - le groupe  $E$  représente une liaison simple ou un groupe choisi parmi  $-(C=O)-$ ,  $-P(=O)-$ ,  $-SO_2-$  ;
- le groupe  $W_1$  représente un groupe arylène, un groupe perfluoroarylène ;

- le groupe A représente un groupe choisi parmi -O-, -S-, -NH-, -NR<sub>9</sub>-, R<sub>9</sub> étant un groupe alkyle ;
- le groupe W<sub>2</sub> représente un groupe aryle substitué par au moins un substituant choisi parmi F, -O-SO<sub>2</sub>-Aryle, -S(=O)-Aryle ou représente un groupe perfluoroaryle ;
- les groupes R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :
  - un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -M(R<sub>10</sub>)<sub>3</sub> avec R<sub>10</sub> représentant un groupe alkyle et M un métal choisi parmi Si, Sn, Ge ;
  - un groupe -P(=O)(OR<sub>11</sub>)<sub>2</sub> avec R<sub>11</sub> représentant un groupe alkyle ;
  - un groupe aryle, un groupe O-Aryle, un groupe -SO<sub>2</sub>-aryle, un groupe alkylaryle, un groupe perfluoroalkyle, un groupe perfluoroalkylearyle, lesdits groupes alkyle, perfluoroalkyle, perfluoroalkylearyle comportant éventuellement dans leurs chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou soufre ;
  - un groupe perfluoroaryle, un groupe -O-aryle perfluoré, lesdits groupes perfluoroalkyle, perfluoroaryle, perfluoroalkylearyle, -O-aryle perfluoré étant éventuellement porteur d'un groupe choisi parmi -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>H ;
  - un groupe -SO<sub>3</sub>H, un groupe -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, un groupe -CO<sub>2</sub>H ;

à condition que l'un au moins des groupes  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  représente un groupe choisi parmi les groupes -  
 $SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-CO_2H$ , les groupes perfluoroalkyles, les  
groupes perfluoroalkylaryles comportant éventuellement  
5 dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène,  
d'azote et/ou de soufre, les groupes perfluoroaryles,  
les groupes -O-aryle perfluoré, ces groupes perfluoro  
étant porteurs d'un groupe choisi parmi  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  
 $-CO_2H$ ,  
10 lesdits groupes  $SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-CO_2H$  pouvant être sous  
forme de sels de métal alcalin.

Avant d'entrer plus en détail dans la  
description, nous proposons les définitions suivantes.

15 Par atome d'halogène, on entend, selon  
l'invention un atome choisi parmi le fluor, le chlore,  
le brome et l'iode.

Par groupe alkyle, on entend, selon  
l'invention dans ce qui précède et ce qui suit, un  
20 groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 20 atomes de  
carbone, un groupe cyclique de 3 à 20 atomes de  
carbones. On peut citer parmi ces groupes le groupe  
méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, n-  
dodécanyle, i-butyle, t-butyle, cyclopropyle,  
25 cyclohexyle. Ces groupes peuvent comprendre dans leur  
chaîne un ou plusieurs groupes choisis parmi O, S et/ou  
N.

Par groupe aryle, on entend, selon  
l'invention dans ce qui précède et ce qui suit, un  
30 groupe carboné aromatique comprenant de 6 à 20 atomes

de carbone. On peut citer, parmi ces groupes, le groupe benzyle, naphtyle, tolyle, biphényle.

Par groupe arylène, on entend un groupe aryle (tel que défini précédemment) formant pont entre  
5 deux groupements, c'est-à-dire dont deux hydrogènes sont substitués pour former ledit pont.

Par groupe alkylaryle, on entend, selon l'invention dans ce qui précède et ce qui suit, un groupe aryle de même définition que celle donnée  
10 précédemment, ledit groupe étant substitué par au moins une chaîne alkyle, pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'O, de N et/ou S.

Par groupe -O-aryle et -SO<sub>2</sub>-aryle, on entend un groupe aryle, de même définition que celle donnée  
15 précédemment, les groupes aryle étant dans ce cas reliés dans ce cas à d'autres groupes par un atome d'oxygène ou un groupe sulfonyl -SO<sub>2</sub>-.

Par groupe perfluoroalkyle, perfluoraryle, -O-aryle perfluoré, perfluoroalkylaryle,  
20 perfluoroarylène on entend des groupes dont les atomes d'hydrogène sont totalement substitués par des atomes de fluor (les alkyles, aryles, alkylènes, arylènes répondant à la même définition que celle donnée précédemment). Par exemple, on peut citer le  
25 trifluorométhyl -CF<sub>3</sub>, le perfluoroéthyle, le perfluorobutyle, le perfluoropropyle, le perfluoropentyle, le perfluorophényl C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-, le perfluorobiphényle, le perfluorobenzyle.

Par sel de métal alcalin, on entend des  
30 sels répondant aux formules -SO<sub>3</sub>Y, -PO<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>, -CO<sub>2</sub>Y avec Y étant un métal choisi parmi Na, K, Li.

Par liaison simple, on entend une liaison covalente simple formant un pont entre le groupe phényle porteur de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et le groupe  $W_1$  ou  $W_2$  selon le motif phénylène considéré.

5

Le polymère, selon l'invention, est un copolymère pouvant être constitué d'un ou plusieurs motifs répétitifs de formule (I) et d'un ou plusieurs motifs répétitifs de formule (II).

10

Le polymère, conforme à l'invention, du fait qu'il possède un squelette constitué de ces motifs phénylène, possède les qualités physiques, chimiques, mécaniques et thermiques inhérentes à ce genre de structure.

15

Grâce à la présence de groupements acides -  $SO_3H$ , -  $PO_3H_2$ , ou -  $CO_2H$  et à l'association de motifs de formule (I) et (II), ces polymères présentent une bonne conductivité protonique et une bonne capacité d'échange ionique, cette capacité pouvant être supérieure à 1 méq/g, de préférence de 1,2 à 1,7 méq/g. De plus, ces polymères présentent une excellente faculté à être mis sous forme de films minces. Toutes ces caractéristiques susmentionnées contribuent à rendre ces polymères particulièrement intéressants pour être incorporés dans la constitution des membranes.

20

De plus, le fait que le squelette du polymère soit constituée d'au moins un motif répétitif phénylène conforme à formule (I) et d'au moins un motif répétitif de formule (II) contribue à diminuer le  $pK_a$  de ces polymères par rapport à des polymères classiques de l'art antérieur (la diminution de  $pK_a$  contribuant à

30



augmenter l'acidité des fonctions-SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, ou -CO<sub>2</sub>H). Ces polymères peuvent être employés comme membranes dans des dispositifs de pile à combustible fonctionnant à température élevée.

5 Le poids moléculaire du polymère, selon l'invention, est généralement supérieur ou égal à 50 000, de préférence de 50 000 à 150 000.

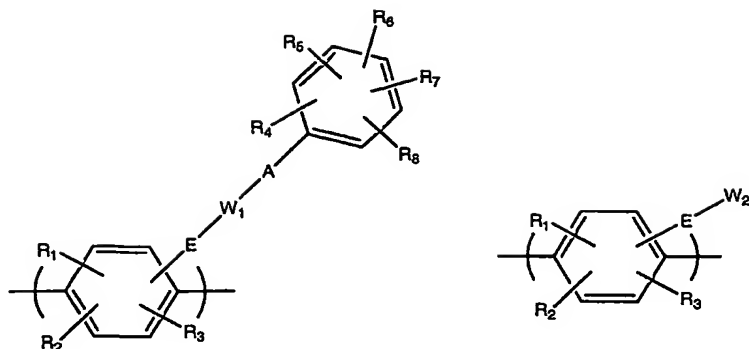
Le polymère, conforme à l'invention, peut être un polymère statistique, alterné ou séquentiel.

10 Pour chacune de ses possibilités, le pourcentage molaire de chacun des motifs répétitifs peut varier tout en étant parfaitement définis.

Ainsi, le polymère selon l'invention, pourra comprendre de 40 à 50 % en mole du ou des motifs  
15 répétitifs (I) et de 60 à 50 % en mole du ou des motifs répétitifs (II).

Selon l'invention, les groupes phénylènes constituant le squelette du polymère pouvant être, les  
20 uns par rapport aux autres, dans la forme ortho (1,2-phénylène), méta (1,3-phénylène) ou para (1,4-phénylène).

De préférence, les groupes phénylènes du squelette sont en position para, les uns par rapport  
25 aux autres, c'est à dire que ces motifs répondent aux formules suivantes :



Selon l'invention, les groupes E et A portés par W<sub>1</sub> peuvent être en position ortho, méta et para les uns par rapport aux autres.

Les groupes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, portés par les phénylènes des motifs de formules (I) et (II) qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe perfluoroalkyle ou un groupe perfluoroaryle.

Le groupe W<sub>1</sub> faisant jonction entre les phénylènes du motif de formule (I) formant le squelette du polymère et le phénylène porté latéralement peut être un groupe arylène, un groupe perfluoroarylène.

Les groupes R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :

- un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -M(R<sub>10</sub>)<sub>3</sub> avec R<sub>10</sub> représentant un groupe

alkyle et M un métal choisi parmi Si, Sn, Ge ;

- un groupe  $-P(=O)(OR_{11})_2$  avec  $R_{11}$  représentant un groupe alkyle ;
- 5 - un groupe aryle, un groupe O-Aryle, un groupe  $-SO_2$ -aryle, un groupe alkylaryle, un groupe perfluoroalkyle, un groupe perfluoroalkylearyle, lesdits groupes alkyle, perfluoroalkyle, perfluoroalkylearyle 10 comportant éventuellement dans leurs chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou soufre ;
- un groupe perfluoroaryle, un groupe -O-aryle 15 perfluoré, lesdits groupes perfluoroalkyle, perfluoroaryle, perfluoroalkylearyle, -O-aryle perfluoré étant éventuellement porteur d'un groupe choisi parmi  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-CO_2H$  ;
- 20 - un groupe  $-SO_3H$ , un groupe  $-PO_3H_2$ , un groupe  $-CO_2H$  ;

à condition que l'un au moins des groupes  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  représente un groupe choisi parmi les groupes  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-CO_2H$ , les groupes perfluoroalkyles, les 25 groupes perfluoroalkylaryles comportant éventuellement dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou de soufre, les groupes perfluoroaryles, les groupes -O-aryle perfluoré, ces groupes perfluoro étant porteurs d'un groupe choisi parmi  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ , 30  $-CO_2H$ ,

lesdits groupes  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  pouvant être sous forme de sels de métal alcalin:

Ainsi, l'un au moins des  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$  doit représenter un groupe  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , ou  $-\text{CO}_2\text{H}$  porté  
5 directement sur le cycle ou l'un au moins des  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$  doit représenter un groupe perfluoroalkyle, perfluoroalkylaryle (le groupe perfluoroalkyle et le groupe perfluoroalkylaryle pouvant comporter dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou  
10 de soufre), perfluoroaryle, ou -O-aryle perfluoré porté directement sur le cycle, ces groupes perfluoro (c'est-à-dire les groupes perfluoroalkyle, perfluoroalkylaryle, perfluoroaryle ou O-aryle perfluoré) portant un groupe choisi parmi  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  
15 ou  $-\text{CO}_2\text{H}$ .

De préférence, l'un au moins des groupes  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$  représente un groupe perfluoroalkyle, comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou soufre, ledit groupe étant  
20 porteur d'un groupe choisi parmi  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  ou les sels de métal alcalin.

Ainsi, grâce à ce mode préférentiel, on accède à des polymère présentant des pKa très faibles (pouvant avoir des valeurs négatives) ce qui renforce  
25 la capacité de ces polymères à conduire les protons.

Dans le motif de formule (II), le groupe  $\text{W}_2$  représente un groupe aryle substitué par au moins un substituant choisi parmi F,  $-\text{O}-\text{SO}_2\text{-Arlyle}$ ,  $-\text{S}(=\text{O})\text{-Arlyle}$   
30 ou représente un groupe perfluoroaryle

A titre d'exemple, on peut citer comme  $W_2$  le groupe de formule suivante :



5

On note que peuvent coexister, dans les polymères selon l'invention, différents motifs répétitifs de formule (I) ainsi que différents motifs répétitifs de formule (II), dont on pourra régler la proportion.

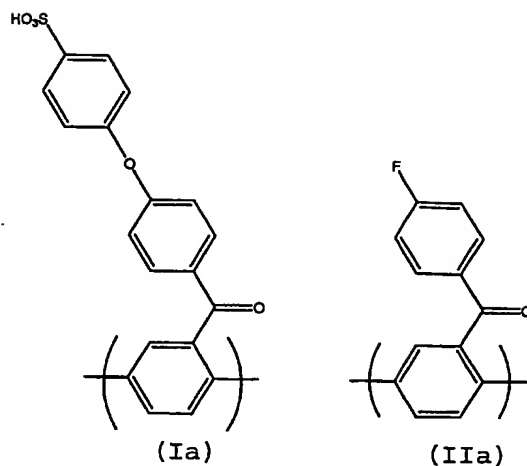
10

Une famille particulière, conforme à la présente invention, correspond à une famille de polymères dans laquelle, pour le ou les motifs répétitifs de formule (I), l'un au moins des  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  représente un groupe choisi parmi  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  et pour le ou les motifs de formule (II),  $W_2$  est un groupe aryle porteur d'un substituant fluor.

15

Des polymères particuliers appartenant à la famille définie ci-dessus sont ceux, par exemple, dont le squelette est constitué de motifs conformes aux formule (I) et (II) ci-dessus, répondant aux formules (Ia) et (IIa) suivantes :

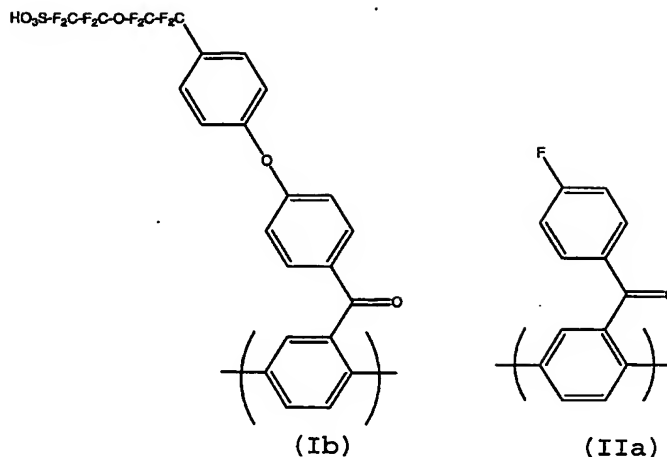
20



Une autre famille, conforme à la présente invention, correspond à une famille, dans laquelle, pour les motifs de formule (I), l'un au moins des  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  représente un groupe perfluoroalkyle choisi parmi les groupes de formules suivantes :

$-(CF_2)_n-O-(CF_2)_n-SO_3H$ ,     $-(CF_2)_n-SO_3H$ ,     $-O-(CF_2)_n-SO_3H$ ,     $-O-(CF_2)_n-O-(CF_2)_n$ ,  $n$  allant de 1 à 10 et pour les motifs de formule (II)  $W_2$  représente un groupe aryle porteur d'un atome de fluor.

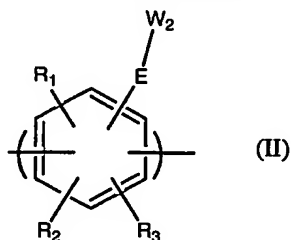
Des polymères particuliers appartenant à la famille définie ci-dessus sont ceux, par exemple, dont le squelette est constitué de motifs conformes aux formules (I) et (II), répondant aux formules (Ib) et (IIa) suivantes :



Cette famille de polymère est particulièrement avantageuse du fait notamment, que le  
 5 groupe acide est portée par une chaîne perfluoroalkyle, ce qui contribue à diminuer encore davantage le pKa par rapport à la famille décrite précédemment et ainsi à augmenter leur conductivité ionique.

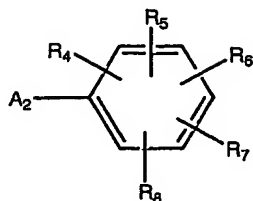
Les polymères conformes à la présente  
 10 invention peuvent être préparés par tout type de procédé connu de l'homme du métier.

En particulier, les polymères conformes à la présente invention peuvent être préparés par un  
 15 procédé comprenant la réaction d'un polymère de base dont le squelette est constitué d'au moins un motif répétitif de formule (II) suivante :



dans laquelle les  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $W_2$  et  $E$  répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus,

5 avec au moins un composé de formule (III) suivante :



(III)

10 dans laquelle les  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  sont tels que définis précédemment, le groupe  $A_2$  est un groupe OH,  $NH_2$ ,  $NHR$ ,  $SH$  apte à assurer la substitution nucléophile d'un groupe porté par  $W_2$ , ce groupe pouvant être un groupe F,  $-O-SO_2$ -Aryle ou  $-S(=O)$ -Aryle. On note que  $R$  répond à la même définition que  $R_9$  donnée ci-dessus.

15 On note que, selon l'invention, la réaction du composé de formule (III) (de préférence sous forme de sel alcalin de  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ , ou  $-CO_2H$ ) sur le motif de formule (II) permet d'obtenir un motif de formule (I). Le polymère obtenu à l'issue de cette réaction (de  
20 préférence non totale pour des raisons stériques) comportera à la fois un ou plusieurs motifs de formule (I) et un ou plusieurs motifs de formule (II) (issu des motifs du polymère de base n'ayant pas réagi). Le polymère comportera différents motifs de formule (I),  
25 lorsque :



- le polymère de base est constitué de différents motifs de formule (II) et/ou ;
- la réaction est réalisée avec différents composés de formule (III).

5                    Pour ce procédé, on part d'un polyphénylène fonctionnalisé, comme produit de départ, comprenant un groupement (porté ici par  $W_2$ ) apte à être substitué par un groupement nucléophile lors d'une substitution nucléophile, ce groupement apte à être substitué  
10                    pouvant être un groupe F,  $-SO_2$ -aryle,  $-SO$ -Aryle.

                  Ce procédé est particulièrement avantageux car il permet de contrôler le taux de substitution du polymère de base par les composés de formule (III), et  
15                    par conséquent le taux d'introduction des fonctions de type  $-SO_3H$ ,  $PO_3H_2$ ,  $CO_2H$  (ou sous forme de sel alcalin) et permet d'introduire différents types de motifs de formule (I). De plus, ce procédé est facile à mettre en œuvre.

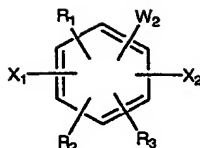
20

                  Les composés (III) peuvent être directement disponibles commercialement ou indirectement sous forme d'intermédiaire, par exemple des intermédiaires  $-SO_2F$ , nécessitant ainsi d'être traité par un traitement  
25                    préalable d'hydrolyse acide.

                  Les polymères de base utilisés dans le cadre de ce procédé peuvent être des polymères commerciaux ou encore des polymères synthétisés pour la réaction.

30

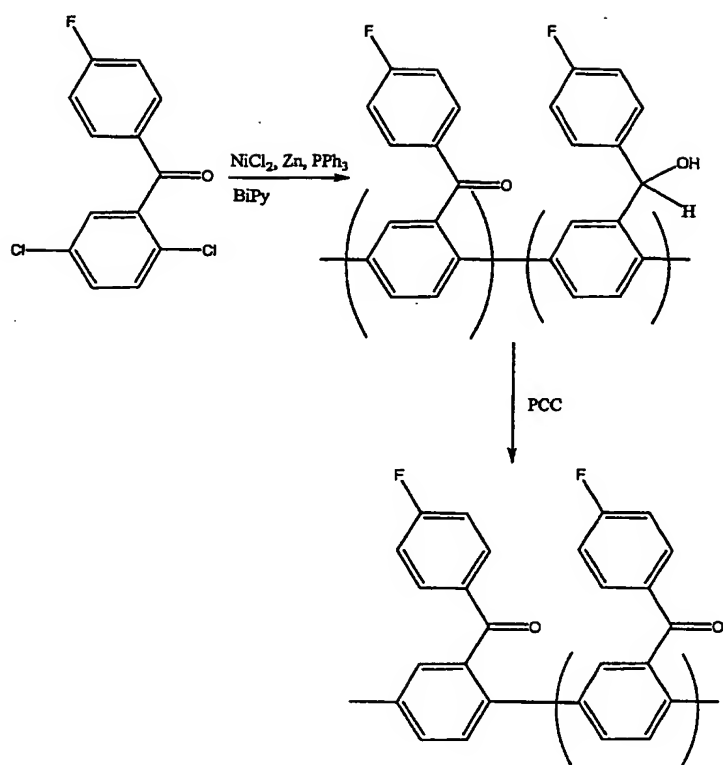
                  De tels polymères peuvent être obtenus à partir de monomères de formule :



X<sub>1</sub> et X<sub>2</sub>, représentant, de préférence, des atomes d'halogène, de préférence, du chlore, du brome, des sulfonates tels que les mésylates -O-SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Ces monomères peuvent être polymérisés de préférence à l'aide d'un mélange catalytique d'un sel de nickel anhydre, de préférence un halogénure, tel que NiCl<sub>2</sub>, et de triphénylphosphine en présence d'un métal réducteur choisi de préférence parmi Zn, Mg et Mn. De préférence, on peut utiliser de la bipyridine comme amorceur et un solvant polaire aprotique tel que la N-méthylpyrrolidone, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde.

A titre d'exemple, un polymère servant de polymère de base pour réaliser un polymère de l'invention est le poly(4'-fluoro-2,5-benzophénone). Dans le cas de ce polymère, une étape d'oxydation supplémentaire peut être prévue.

Ce polymère peut être préparé selon le schéma réactionnel suivant :



PCC correspondant à l'oxydant chloroformiate de pyridinium.

- 5 Ces procédés d'obtention de polymères de base sont décrits notamment dans le document « Coupling of Aryl Chlorides by Nickel and Reducing metals » de I.Colon et D.R. Kelsey, I.Org.Chem., 1986, 51, p.2627-2637 [5], auquel on pourra se reporter.
- 10 Ensuite, le polymère de base, comportant sur chacune de ses unités répétitives un substituant, par exemple, du type fluor subit une réaction de substitution nucléophile aromatique par au moins un composé adéquat de formule (III) comprenant les  $R_4$ ,  $R_5$ ,
- 15  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  adéquats et ledit groupe  $A_2$ .

Du fait que le groupe substituable porté sur le cycle aromatique constitutif de  $W_2$  soit choisi en fonction de son aptitude à être facilement substitué, la réaction de substitution aromatique peut  
5 être réalisée dans des conditions de synthèse très douces en milieu polaire aprotique. Ce procédé de préparation permet également un parfait contrôle de la position et de la répartition de la molécule organique greffée sur le polymère de base.

10

De manière détaillée, on commence généralement par purifier l'ensemble des réactifs mis en jeu dans la réaction afin d'éliminer toutes traces d'impuretés susceptibles de modifier la nature du  
15 polymère obtenu.

La réaction est réalisée dans des récipients sous atmosphère inerte, par exemple un réacteur équipé d'un balayage d'argon, équipé éventuellement d'un Dean-Starck, ledit Dean-Starck  
20 permettant l'élimination de l'eau formée lors de la formation de l'anion du composé (III).

Dans un premier temps, on peut commencer, par introduire dans le réacteur sous argon, une base douce, telle du carbonate de sodium, suivi d'un solvant  
25 aprotique ou mélange de solvants aprotiques, telle qu'un mélange de diméthylacétamide et de toluène.

On peut introduire ensuite le composé de formule (III) suivi d'un chauffage à une température allant de 100 à 145 °C pendant une durée de 1 à 4  
30 heures. Ensuite on introduit le polymère comprenant un motif répétitif de formule (II) et on porte le mélange

réactionnel à une température de 100 à 150°C pendant une durée, par exemple de 24 heures.

Le mélange réactionnel est ensuite précipité par ajout d'eau distillée puis laissé sous  
5 agitation. Le précipité de polymère obtenu est alors séparé, par exemple, par filtration sur Büchner.

En ajustant les conditions opératoires exposées ci-dessus, le procédé selon l'invention peut  
10 conduire à la formation d'un polymère statistique, séquentiel ou alterné.

Du fait des capacités d'échange ionique et la stabilité chimique des polymères de l'invention et  
15 également de leur solubilité dans des solvants organiques tels que la N-méthylpyrrolidone, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le diméthylacétamide, ces polymères présentent toutes les propriétés pour être mis sous la forme de membranes. En  
20 effet, les polymères de la présente invention ont une capacité d'échange d'ions élevée, une conductivité ionique (protonique) entre  $5 \cdot 10^{-3}$  et  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>.

L'invention a donc également pour objet une membrane comprenant au moins un polymère selon  
25 l'invention.

Les membranes selon l'invention peuvent être préparées par tout type de méthodes connues de l'homme du métier.

En particulier, ces membranes peuvent être  
30 préparées, par exemple, par coulée du polymère mis en préalablement en solution dans un solvant tel que la N-

méthylpyrrolidone, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le diméthylacétamide, sur une plaque, puis le polymère déposé est séché de façon à obtenir un film d'épaisseur de 50 à 100  $\mu\text{m}$  puis décollé  
5 de la plaque.

Les membranes selon l'invention, du fait du polymère dont elles sont constituées, présentent une résistance élevée aux phénomènes d'hydrolyse acide en milieu oxydant jusqu'à des températures voisines de  
10 150°C, une stabilité thermomécanique jusqu'à des températures voisines de 200°C, une faible perméation au méthanol, aux gaz, en particulier à l'hydrogène et à l'oxygène.

15 Toutes ces conditions sont celles entrant en jeu dans le fonctionnement d'une pile à combustible, et notamment des piles à hydrogène/air ou méthanol/air fonctionnant à haute température.

Ainsi, l'invention a également pour objet  
20 un dispositif de pile à combustible comprenant au moins une membrane comprenant un polymère selon l'invention.

Ce dispositif comprend un ou plusieurs assemblages électrode-membrane-électrode.

Pour préparer un tel assemblage, la  
25 membrane peut être placée entre deux électrodes, par exemple, en tissu de carbone imprégné d'un catalyseur. L'ensemble est ensuite pressé à une température adéquate afin d'obtenir une bonne adhésion électrode-membrane.

30 L'assemblage électrode-membrane-électrode obtenu est ensuite placé entre deux plaques, assurant

la conduction électrique et l'alimentation en réactifs aux électrodes. Ces plaques sont communément désignées sous le terme de plaques bipolaires.

5 L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

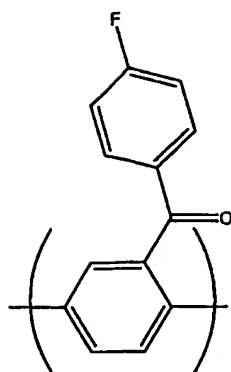
EXEMPLE 1.

10

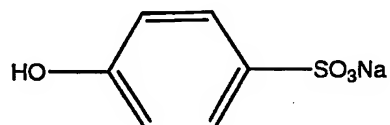
Synthèse d'un polymère perfluoré sulfoné à partir du poly(4'-fluoro-2,5-benzophénone) et du sel de sodium de l'acide 4-hydroxybenzène sulfonique (40 % de substitution).

15

Le polymère initial poly(4'-fluoro-2,5-benzophénone) est préparé selon une méthode inspirée de la publication de A.J Pasquale et coll « Poly(p-phenylene)derivatives via Ni-catalyzed Coupling of  
20 Aromatic Dichlorides », Polymer Preprints, 1997, 38(1) 17 [6] et de P.Bloom et coll « Functional Derivatives of Poly(4'-fluoro-2,5-diphénylsulfone) via nucleophilic aromatic substitution », Polymer Preprints, ACS, 1999, 40 (2) 567 [7]. Ce polymère est constitué d'un  
25 enchaînement de motifs :



Le sel de sodium de l'acide 4-hydroxybenzène sulfonique correspondant à la formule suivante :



5

est utilisé comme précurseur pour fonctionnaliser le polymère, dont la structure est décrite ci-dessus. Le but de cet exemple est d'obtenir un copolymère comportant 40% de ce précurseur arylsulfoné.

10

Dans un tricol de 100 mL, muni d'un Dean-Stark, d'un réfrigérant, d'une entrée d'argon et d'une agitation magnétique, préalablement séché sous argon et placé sous courant d'argon, on ajoute successivement le carbonate de potassium en léger excès, puis 3 mL de diméthylacétamide et 30 mL de toluène à l'aide d'une seringue. Le flux d'argon est maintenu pendant toute la réaction. On introduit 0,2 g du sel de sodium de l'acide 4-hydroxybenzène sulfonique et on place ce



mélange dans un bain d'huile, préchauffé à 130 °C, pendant 2 heures. On introduit ensuite 0,2 g de polymère dissous dans 3 mL de diméthylacétamide. On porte le bain d'huile entre 100 et 145°C pendant environ 24 heures. On précipite le polymère dans 150 mL d'eau distillée. On laisse agiter pendant une nuit à température ambiante avant de filtrer sur Büchner. Le rendement est de 75%. La structure du copolymère perfluoré sulfoné est contrôlée en Infra-Rouge, RMN, DSC, ATG et analyse élémentaire.

A l'issue de cette préparation, on obtient un polymère constitué d'un motif répétitif (Ia) et d'un motif répétitif (IIa).

La capacité d'échange ionique du copolymère obtenu est égale à 1,5 meq H<sup>+</sup>/g et le pKa=2.

#### EXEMPLE 2.

Synthèse d'un polymère perfluoré sulfoné à partir du poly(4'-fluoro-2,5-benzophénone) et du sel de sodium de l'acide 4-hydroxybenzène sulfonique (50 % de substitution).

On utilise le même polymère initial que dans l'exemple 1 ainsi que le même mode opératoire. 0,3 g du sel de sodium de l'acide 4-hydroxybenzène sulfonique est ajouté pour obtenir un copolymère comportant 50 % de ce précurseur arylsulfoné. Le rendement est de 76 %. La structure du copolymère perfluoré sulfoné est contrôlée en IRTF, RMN, DSC, ATG et analyse élémentaire.

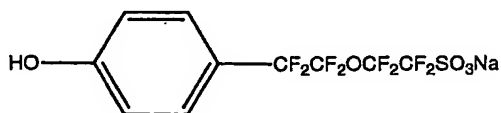
A l'issue de cette préparation, on obtient un polymère constitué d'un motif répétitif (Ia) et d'un motif répétitif (IIa).

La capacité d'échange ionique du copolymère  
5 obtenu est égale à 1,7 meq H<sup>+</sup>/g et le pKa=2,3.

### EXEMPLE 3.

Synthèse d'un polymère perfluoré sulfoné à  
10 partir du poly(4'-fluoro-2,5-benzophénone) et du sel de sodium de l'acide tétrafluoro-2-(tétrafluoro-2-(4-hydroxyphénoxy)éthoxy)tétrafluoroéthanesulfonique (40 % de substitution).

15 On utilise le même polymère initial que dans l'exemple 1 ainsi que le même mode opératoire. Dans ce cas, 0,5 g du sel de sodium de l'acide tétrafluoro-2-(tétrafluoro-2-(4-hydroxyphénoxy)éthoxy)tétrafluoroéthanesulfonique est  
20 ajouté pour obtenir le copolymère visé comportant 40% de ce précurseur arylsulfoné dont la structure est décrite ci-dessous :



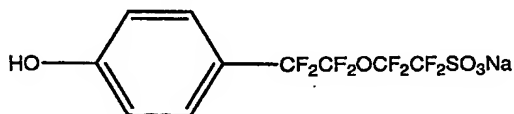
Le rendement est de 60 %. La structure du  
25 copolymère perfluoré sulfoné est contrôlée en IRTF, RMN, DSC, ATG et analyse élémentaire.

A l'issue de cette préparation, on obtient un polymère constitué d'un motif répétitif (Ib) et d'un motif répétitif (IIa).

La capacité d'échange ionique du copolymère  
5 obtenu est égale à 1,25 meq H<sup>+</sup>/g et le pKa=-3.

#### EXEMPLE 4.

On utilise le même polymère initial que  
10 dans l'exemple 1 ainsi que le même mode opératoire.  
Dans ce cas, 0,7 g du sel de sodium de l'acide  
tétrafluoro-2-(tétrafluoro-2-(4-  
hydroxyphénoxy)éthoxy)tétrafluoroéthanesulfonique est  
ajouté pour obtenir le copolymère visé comportant 80%  
15 de ce précurseur arylsulfoné dont la structure est  
décrite ci-dessous :



Le rendement est de 50 %. La structure du  
copolymère perfluoré sulfoné est contrôlée en IRTF,  
20 RMN, DSC, ATG et analyse élémentaire.

A l'issue de cette préparation, on obtient un polymère  
constitué d'un motif répétitif (Ib) et d'un motif  
répétitif (IIa).

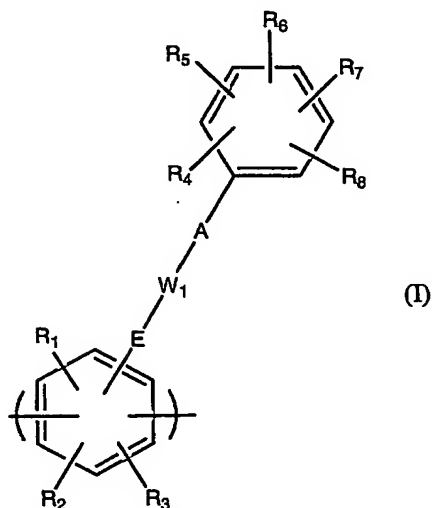
La capacité d'échange ionique du copolymère  
25 obtenu est égale à 1,2 meq H<sup>+</sup>/g et le pKa=-3,5.

Références citées.

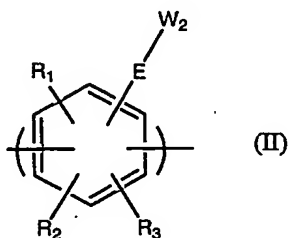
- [1] WO 94/24717 ;
- [2] US-A-5 668 245 ;
- [3] EP-A-0 723 248 ;
- 5 [4] DE-A1-195 35 086 ;
- [5] I.Colon et D.R. Kelsey, I.Org.Chem., 1986, 51,  
p.2627-2637 ;
- [6] A.J Pasquale et coll, Polymer Preprints, 1997,  
38(1) 17 ;
- 10 [7] P.Bloom et coll, Polymer Preprints, ACS, 1999, 40  
(2) 567.

## REVENDICATIONS

1. Polymère, dont le squelette est  
constitué d'au moins un motif phénylène répétitif de  
5 formule (I) suivante :



et d'au moins un motif phénylène répétitif de formule  
(II) suivante :



10 dans lesquelles :

- les groupes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe perfluoroalkyle ou un groupe perfluoroaryle;

- le groupe E représente une liaison simple ou un groupe choisi parmi  $-(C=O)-$ ,  $-P(=O)-$ ,  $-SO_2-$  ;
- le groupe  $W_1$  représente un groupe arylène, un groupe perfluoroarylène ;
- 5 - le groupe A représente un groupe choisi parmi  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR_9-$ ,  $R_9$  étant un groupe alkyle ;
- le groupe  $W_2$  représente un groupe aryle substitué par au moins un substituant choisi parmi F,  $-O-SO_2$ -Aryle,  $-S(=O)$ -Aryle ou représente un groupe perfluoroaryle ;
- 10 - les groupes  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :
  - un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe  $-OH$ , un groupe  $-M(R_{10})_3$  avec  $R_{10}$  représentant un groupe alkyle et M un métal choisi parmi Si, Sn, Ge ;
  - 15 - un groupe  $-P(=O)(OR_{11})_2$  avec  $R_{11}$  représentant un groupe alkyle ;
  - un groupe aryle, un groupe O-Aryle, un groupe  $-SO_2$ -aryle, un groupe alkylaryle, un groupe perfluoroalkyle, un groupe perfluoroalkylearyle, lesdits groupes alkyle, perfluoroalkyle, perfluoroalkylearyle comportant éventuellement dans leurs chaîne un ou
  - 20 plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou soufre ;
  - un groupe perfluoroaryle, un groupe O-aryle perfluoré, lesdits groupes perfluoroalkyle, perfluoroaryle, perfluoroalkylearyle, -O-aryle perfluoré
  - 25
  - 30

étant éventuellement porteur d'un groupe  
choisi parmi  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  ;

- un groupe  $-\text{SO}_3\text{H}$ , un groupe  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , un  
groupe  $-\text{CO}_2\text{H}$  ;

5 à condition que l'un au moins des groupes  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ ,  
 $\text{R}_8$  représente un groupe choisi parmi les groupes  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ , les groupes perfluoroalkyles, les groupes  
perfluoroalkylaryles comportant éventuellement dans leur  
chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou de  
10 soufre, les groupes perfluoroaryles, les groupes -O-aryle  
perfluoré, ces groupes perfluoro étant porteurs d'un  
groupe choisi parmi  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  
lesdits groupes  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  pouvant être sous  
forme de sels de métal alcalin.

15

2. Polymère selon la revendication 1, dont  
le poids moléculaire est supérieur ou égal à 50 000, de  
préférence de 50 000 à 150 000.

20

3. Polymère selon la revendication 1 ou 2,  
dans lequel les groupes phénylène du squelette sont en  
position para les uns par rapport aux autres.

4. Polymère selon l'une quelconque des  
25 revendications précédentes, qui est un polymère  
statistique, alterné ou séquentiel.

5. Polymère selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 4, comprenant de 40 à 50% en moles  
30 du ou des motifs répétitifs de formule (I) et de 60 à

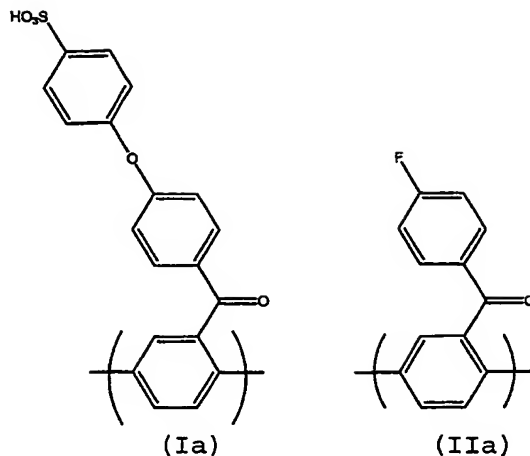
50 % en moles du ou des motifs répétitifs de formule (II).

6. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'un au moins l'un au moins des groupes  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  représente un groupe perfluoroalkyle, comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote et/ou soufre, ledit groupe étant porteur d'un groupe choisi parmi  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-CO_2H$  ou ses sels de métal alcalin.

7. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel, pour le ou les motifs répétitifs de formule (I), l'un au moins des  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  représente un groupe choisi parmi  $-SO_3H$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-CO_2H$  et pour le ou les motifs de formule (II),  $W_2$  est un groupe aryle porteur d'un groupe partant fluor.

8. Polymère selon la revendication 7, dont le squelette est constitué de motifs répétitifs de formule (Ia) et (IIa) suivantes :

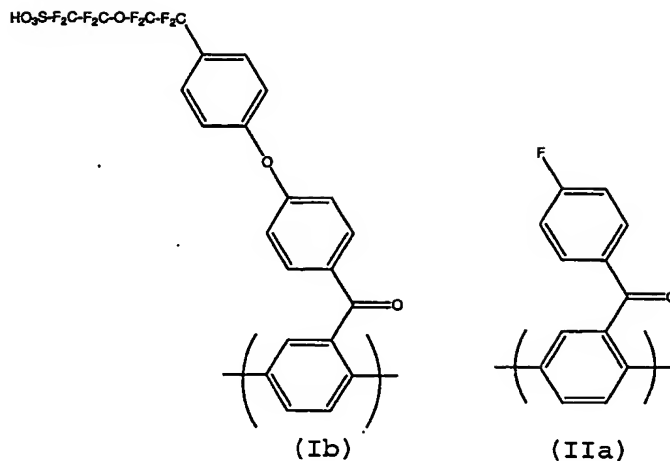




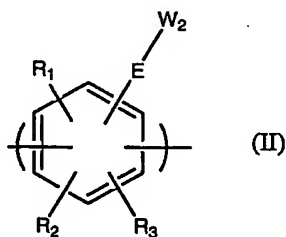
9. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel, pour le ou les motifs répétitifs de formule (I), l'un au moins des  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  représente un groupe perfluoroalkyle choisi parmi les groupes de formule suivante :

- $(CF_2)_n-O-(CF_2)_n-SO_3H$ ,    - $(CF_2)_n-SO_3H$ ,    - $O-(CF_2)_n-SO_3H$ ,    - $O-(CF_2)_n-O-(CF_2)_n-SO_3H$ ,  $n$  allant de 1 à 10 et pour le ou les motifs répétitifs de formule (II),  $W_2$  représente un groupe aryle porteur d'un atome de fluor.

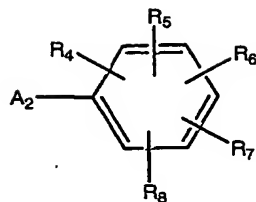
10. Polymère selon la revendication 9, dont le squelette est constitué de motifs répétitifs de formule (Ib) et (IIa) suivantes :



11. Procédé de préparation d'un polymère selon la  
revendication 1 ou 2, comprenant la réaction d'un  
5 polymère de base dont le squelette est constitué d'au  
moins un motif répétitif de formule (II) suivante :



dans laquelle les  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , E et  $W_2$  répondent à la  
même définition que celle donnée dans la revendication  
10 1 avec au moins un composé de formule (III) suivante :



(III)

dans laquelle les R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont tels que  
définis dans la revendication 1, le groupe A<sub>2</sub> est un  
5 groupe OH, -SH, NH<sub>2</sub>, -NHR avec R répondant à la même  
définition que R<sub>9</sub> de la revendication 1, ledit groupe A<sub>2</sub>  
étant apte à assurer la substitution nucléophile  
aromatique d'un groupe porté par W<sub>2</sub>, ce groupe pouvant  
être un groupe F, -O-SO<sub>2</sub>-Aryle ou -S(=O)-Aryle.

10

12. Membrane comprenant le polymère sulfoné  
selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

13. Dispositif de pile à combustible  
15 comprenant au moins une membrane selon la revendication  
12.